# Kondensationsreaktionen des Phenylacetaldehyds

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

**Berthold Jacobson**

aus Riga.

Rostock

Carl Hinstorffs Hofbuchdruckerei

1929

Referent: Prof. Dr. R. Stoermer.

Meinem lieben Vater

und dem Andenken

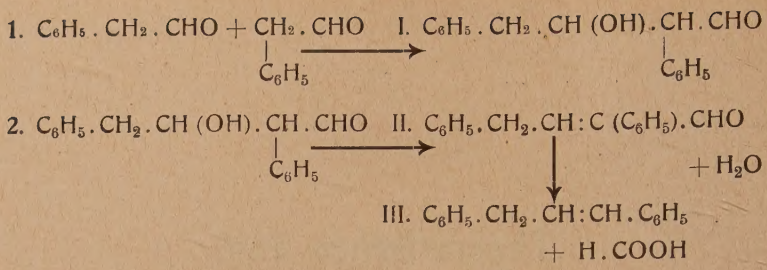
meiner lieben Mutter

# Theoretischer Teil.

Untersuchungen über die Reaktionen des Phenylacetaldehyds mit alkoholischem Kali sind in der chemischen Literatur nur ganz vereinzelt zu finden. Die erste Mitteilung stammt von Zincke[1]; dieser gibt an, daß Phenylacetaldehyd von alkoholischem Kali zersetzt wird und neben öligen undefinierbaren Produkten nur Benzoesäure nachgewiesen werden kann. Erst nach mehr als 15 Jahren gelang es Stoermer und Biesenbach[2]) günstigere Resultate zu erzielen. Sie ließen die erwähnten Stoffe bei höherer Temperatur und unter Druck aufeinander einwirken und erhielten auf diese Weise neben geringen Mengen saurer Substanzen 1.3.5-Triphenylbenzol und einen flüssigen Kohlenwasserstoff, den sie damals geneigt waren, als 1.3-Diphenylcyclobutan aufzufassen. Dieser Kohlenwasserstoff wurde jedoch später von Stoermer und Thier[3]) sicher als 1.3-Diphenylpropen erkannt. Nebenbei gelang es ihnen, aus den sauren Umsetzungsprodukten des Phenylacetaldehyds mit alkoholischem Kali noch fünf Lactone in geringer Menge zu isolieren, die von den genannten Forschern als isomere Diphenylbenzylvalerolactone aufgefaßt wurden.

Für das Verständnis der nachfolgenden Ausführungen dürfte es zweckmäßig sein, kurz auf den von Stoermer und Thier angenommenen Reaktionsmechanismus für die Entstehung des 1.3-Diphenylpropens aus Phenylacetaldehyd einzugehen. Die einzelnen Reaktionsphasen werden in dieser Arbeit folgendermaßen dargestellt:

1) A. **240**, 138 (1887).
2) B. **38**, 1965 (1905).
3) B. **58**, 2607 (1925).




Diese Befunde erschöpfen jedoch noch nicht, wie aus der vorliegenden Arbeit zu ersehen ist, die Reaktionsfähigkeit des Phenylacetaldehyds gegenüber dem alkoholischen Kali. Je nach der Konzentration der aufeinander einwirkenden Stoffe, der Reaktionszeit, Druck- und Temperaturbedingungen lassen sich auch andere Resultate erzielen.

Stoermer und Thier ließen die Stoffe unter gewöhnlichem Druck aufeinander einwirken, indem sie auf 10 g Aldehyd 5 g KOH bei Siedehitze verwendeten. In der vorliegenden Arbeit sind die Versuchsbedingungen mehr oder weniger modifiziert worden; dabei zeigte sich folgendes:

Wurde der Aldehyd, entsprechend den Arbeiten von Meerwein[4]) über aromatische Dialdehyde und Lactone, der Einwirkung von Natriummethylat in der Kälte ausgesetzt, so bildete sich lediglich das schon von Stobbe und Lippold[5]) beobachtete Dimere des Phenylacetaldehyds. In der Siedehitze dagegen entstand nebenbei in kleiner Menge ein kristallinischer, ungesättigter Körper vom Smp. 138—39°. Dieselben Resultate ergaben entsprechende Versuche mit Kaliummethylat.

Wesentlich anders jedoch verlief die Reaktion als auf die Versuchsbedingungen von Stoermer und Thier zurückgegriffen wurde; lediglich die Alkalikonzentration wurde auf die Hälfte herabgesetzt. Doch diese verminderte Alkalität genügte, um den Reaktionsverlauf in andere Bahnen zu lenken. Der schon beobachtete kristallinische Körper vom Smp. 138—39° bildete sich jetzt in bemerkenswerter Ausbeute, auch 1.3-Diphenylpropen konnte isoliert werden. Weiterhin ergab die

4) J. pr. **97**, 265 (1918).
5) J. pr. **90**, 277 (1914).

von diesen beiden Stoffen befreite, alkoholisch-alkalische Mutterlauge beim Ansäuern eine beträchtliche Menge lactonartiger Verbindungen. Eine weitere Verminderung der Alkalität erwies sich als nachteilig für die Bildung des oben erwähnten kristallinischen Körpers, indem sich die Ausbeute wesentlich verminderte, während andererseits die Polymerisation des Phenylacetaldehyds immer mehr in den Vordergrund trat.

Die Konstitutionsaufklärung des ungesättigten kristallinischen Körpers vom Smp. 138—39° erwies sich als ziemlich schwierig. Die Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigten, daß hier ein Kohlenwasserstoff vorlag, an dessen Entstehung drei Molekel Phenylacetaldehyd beteiligt sein mußten, und führten zu der Aufstellung der empirischen Formel $C_{23}H_{20}$. Es kam also eine Kondensation in Betracht, die unter Abspaltung einer Molekel Wasser und einer Molekel Ameisensäure vor sich gegangen sein mußte nach folgendem allgemeinen Schema:

$$3\ C_8H_8O \longrightarrow C_{23}H_{20} + H_2O + H.COOH$$

Ameisensäure wurde unter den Reaktionsprodukten auch tatsächlich gefunden, doch konnte sie ebenso gut von der Bildung des 1.3-Diphenylpropens herrühren.

Der Kohlenwasserstoff entfärbte fast augenblicklich Permanganat in alkoholischer Lösung, also mußte die Verbindung ungesättigt sein. Es war jedoch nicht möglich, einwandfrei die Zahl der Doppelbindungen festzustellen, weder durch katalytische Hydrierung, noch durch Bromierung. In ersterem Falle blieb der Kohlenwasserstoff merkwürdigerweise unverändert und bei der Bromierung spaltete er schon in der Kälte Bromwasserstoff ab und wandelte sich in einen bromfreien, gesättigten Kohlenwasserstoff vom Smp. 123—24° um.

Es war zunächst naheliegend anzunehmen, daß es sich bei dem ungesättigten Kohlenwasserstoff um ein 1.3.5-Triphenyl-1,3- bzw. -1,4-Pentadien handelte, dessen Entstehung ganz analog der Bildung von 1.3-Diphenylpropen zu denken war. Es genügte anzunehmen, daß sich an den zunächst entstehenden 1.3-Diphenyl-1,2-crotonaldehyd II eine dritte Molekel Phenylacetaldehyd aldolartig angelagert

hat und daraus unter Wasser- und Ameisensäureabspaltung, genau, wie bei der Entstehung des 1.3-Diphenylpropens, das 1.3.5-Triphenyl-1,3-Pentadien sich bildete:

1. $C_6H_5 . CH_2 . CH : C(C_6H_5) . CHO + C_6H_5 . CH_2 . CHO \longrightarrow$
$\longrightarrow C_6H_5 . CH_2 . CH : C(C_6H_5) . CH(OH) . CH . (C_6H_5) . CHO$

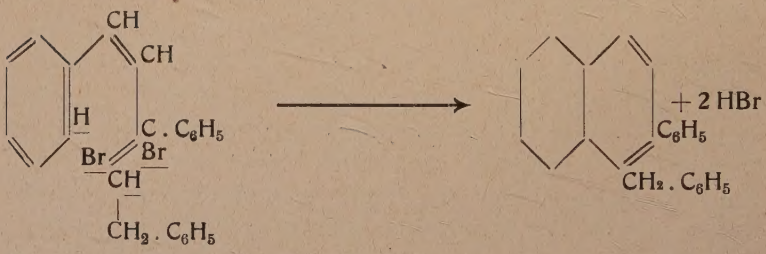
2. $C_6H_5 . CH_2 . CH : C(C_6H_5 . CH : C(C_6H_5)) . CHO + H_2O$

3. $C_6H_5 . CH_2 . CH : C(C_6H_5) . CH : CH . C_6H_5 + H . COOH$

Die Doppelbindungen könnten in diesem Falle auch die Stellungen -1,4- einnehmen, was zu der etwas veränderten Formel eines 1.3.5-Triphenyl-1,4-pentadiens führt:

$$C_6H_5 . CH : CH . CH(C_6H_5) . CH : CH . C_6H_5$$

Aus einem derartigen Pentadienderivat könnte weiterhin bei der Bromierung unter Bromwasserstoffabspaltung und Ringbildung ein Naphthalinderivat — das 1-Benzyl-2-phenyl-naphthalin — sich bilden:




Diese erste Hypothese über die Konstitution des ungesättigten Kohlenwasserstoffs erwies sich jedoch im weiteren Verlauf der Untersuchung als nicht stichhaltig. Es waren vor allen Dingen die Resultate der Oxydationsversuche, welche dazu führten, diese Annahme fallen zu lassen.

Gemäß der zur Diskussion stehenden Formel, waren bei einer oxydativen Spaltung des Kohlenwasserstoffs vor allen Dingen folgende Stoffe zu erwarten:

I. $C_6H_5 . CH_2 . CH : C (C_6H_5) . CH : CH . C_6H_5$

1. Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd und 1.3-Diphenylcrotonaldehyd bzw. die entsprechenden Säuren,
2. Phenylglyoxal bzw. Benzoylameisensäure,
3. Benzylidenacetophenon.

II. $C_6H_5 . CH : CH . CH (C_6H_5) . CH : CH . C_6H_5$

1. Benzaldehyd und 1.3-Diphenyl-2,3-vinylacetaldehyd bzw. die entsprechenden Säuren,
2. Phenylmalonsäure.

Die Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung ergab dagegen, neben einer später zu besprechenden Säure vom Smp. 135—36° und einigen anderen Stoffen, von den nach dem Obigen zu erwartenden Produkten nur Benzoesäure. Aehnlich verlief die Ozonspaltung; es bildete sich neben undefinierbaren Schmieren lediglich die Säure vom Smp. 135—36° und Benzoesäure.

Auch der Verlauf der Hydrierungsversuche war nicht geeignet, das Vorliegen eines Pentadienderivates zu bestätigen. Reduzierende Mittel griffen den Kohlenwasserstoff sehr schwer an, und es war, wie schon erwähnt, sogar mit katalytisch angeregtem Wasserstoff nicht möglich, ein Hydrierungsprodukt zu erhalten. Ein Verhalten, das bei einem ungesättigten Körper mit offener Kette und aliphatischen Doppelbindungen ganz unverständlich erschien.

Bei der näheren Untersuchung des Oxydationsverlaufes zeigte sich nun Folgendes:

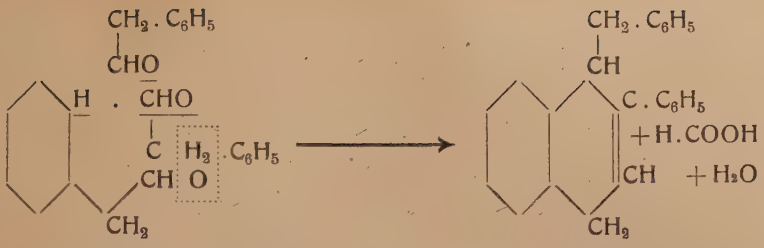
Wurde mit Permanganat in Acetonlösung oxydiert, so bildeten sich neben Benzoesäure stets zwei wasserunlösliche, gesättigte Säuren vom Smp. 135—36° bzw. 175—79°, mitunter wurde auch die Entstehung eines lactonartigen Körpers, welcher bei der Verseifung die Säure vom Smp. 135—36° lieferte und eines wasserunlöslichen, indifferenten Körpers vom Smp. 132—33° beobachtet.

Die Ozonspaltung ergab, wie schon erwähnt, neben Benzoesäure und undefinierbaren öligen Produkten nur noch etwas einer wasserunlöslichen Säure, die sich als identisch mit der bei der Permanganatoxydation entstehenden Säure

vom Smp. 135—36° erwies. Diese letztere Säure lieferte mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure behandelt schon in der Kälte ein Lacton, welches jedoch mit dem direkt bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat sich bildenden Lacton nicht identisch war. Bei der Verseifung dieses neuen Lactons wurde dieselbe Säure zurückerhalten. In der Annahme, daß es sich hier um eine Oxysäure handelte, wurde versucht, die entsprechende Ketonsäure durch Oxydation zu erhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure blieb die Säure jedoch unverändert, mußte also eine Ketonsäure sein. Die Bildung einer Ketonsäure bei der Oxydation eines Triphenyl - 1,4 - pentadiens war zwar möglich, jedoch zeigte die Analyse der Substanz, daß sie nicht zu dieser Klasse von Säuren gehören konnte. Sie ergab nämlich einen Kohlenstoffgehalt, dessen Höhe mit keinem sauren und gesättigten Spaltungsprodukt eines Triphenylpentadiens in Einklang zu bringen war und es nahelegte, die vorliegende Säure als ein primäres Oxydationsprodukt ohne Kohlenstoffverlust aufzufassen. Eine derartige Oxydation ohne Abspaltung eines kohlenstoffhaltigen Restes bei einem Kohlenwasserstoff mit offener Kette anzunehmen, war zum mindesten sehr unwahrscheinlich; die Tatsache, daß die Säure auch bei der Ozonspaltung des Kohlenwasserstoffs auftrat, machte eine solche Annahme ganz unmöglich.

Diese Ueberlegungen legten schließlich die Vermutung nahe, daß es sich hier gar nicht um einen Kohlenwasserstoff mit offener Kette, sondern um eine ringförmige Verbindung handelte, und führten zu der Aufstellung einer neuen Formel für den Kohlenwasserstoff, welche auf Grund der ausgeführten Versuche wohl als die zurzeit wahrscheinlichste gelten kann.

Es wurde die zweite mögliche Kondensation dreier Molekel Phenylacetaldehyd, welche zur Bildung eines Dihydronaphthalinderivates führt, in Betracht gezogen; in der Annahme, daß der schon mehrfach erwähnte Diphenylcrotonaldehyd II unter Abspaltung der Aldehydgruppe sich mit einer dritten Molekel Phenylacetaldehyd zu einem 1 - Benzyl - 2 - phenyl - 1,4 - dihydronaphthalin ringförmig kondensiert, etwa nach folgendem Schema:



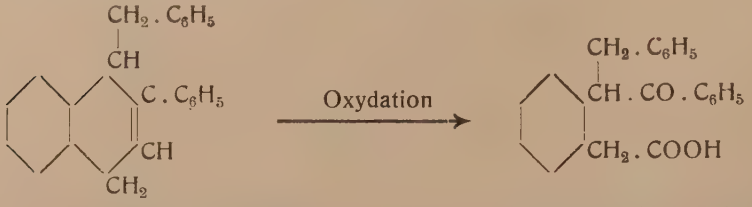
Man kann sich den Mechanismus dieser Reaktion natürlich auch etwas anders vorstellen, z. B. unter Ausschaltung des Diphenylcrotonaldehyds, indem man annimmt, daß schon das Aldol I sich mit der dritten Molekel Phenylacetaldehyd ringförmig kondensiert und sich so der gleiche Kohlenwasserstoff bildet. Welches Reaktionsbild das richtige ist, läßt sich auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials nicht entscheiden. Dieses wäre nur dann möglich, wenn es gelänge, das wahrscheinlichste Zwischenprodukt bei allen diesen Reaktionen, den Diphenylcrotonaldehyd, zu isolieren; die darauf hinzielenden Versuche sind jedoch ohne Erfolg geblieben.

Eine derartige durch Kondensation mit einem Aldehyd und unter Ameisensäureabspaltung vor sich gehende Ringschließung steht wohl ziemlich vereinzelt da. Eine gewisse Analogie dazu könnte man vielleicht in der Methode von Pictet und Spengler[6]) zur Darstellung von Tetrahydroisochinolderivaten aus Phenyläthylamin oder seinen Substitutionsderivaten einerseits und Formaldehyd andererseits erblicken:

Was die Stellung der Doppelbindung in der zuletzt aufgestellten Formel betrifft, so erscheint es am wahrscheinlichsten, die 2,3 - Stellung anzunehmen. Bei einer 3,4 - Stellung könnte durch Oxydation primär nur eine Aldehyd- bzw. Bicarbonsäure entstehen, das ganze Verhalten der aufge-

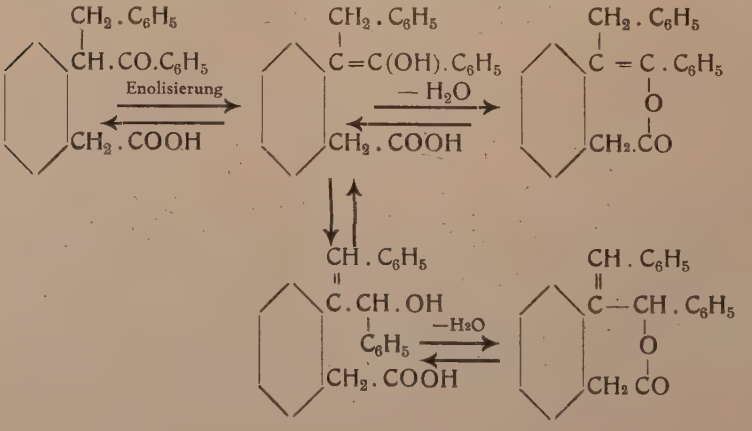
6) B. **44**, 2030 (1911).

fundenen Säure jedoch, insbesondere die Lactonbildung und Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxydationsmitteln schließt das Vorliegen einer Dicarbonsäure aus und macht die Annahme einer Aldehydsäure zum mindesten sehr unwahrscheinlich. Die 1,2-Stellung schaltet ohne weiteres aus, da sie zu einem Diketon führen würde, aber nicht zu eine Ketonsäure. Die Annahme der 2,3-Stellung für die Doppelbindung dagegen läßt sich erstens leicht nach dem aufgestellten Reaktionsschema erklären und würde zweitens auch mit der Bildung einer Ketonsäure gut im Einklang stehen:




Es hat sich demnach bei der Oxydation primär eine [ms-Benzyl-desoxybenzoin]-o-essigsäure gebildet. Die Analysenwerte dieser Säure stimmen überein mit denjenigen der aufgefundenen Säure vom Smp. 135—36°. Wie schon erwähnt, entsteht diese Säure u. a. auch schon direkt bei der Ozonspaltung des Kohlenwasserstoffs, muß also ein primäres Oxydationsprodukt sein.

Die Tatsache, daß dieser Säure zwei Lactone entsprechen, kann man sich nach folgendem Schema erklären:



Welche von diesen beiden Lactonformeln den gefundenen Lactonen im einzelnen zukommt, konnte aus Mangel an Material nicht aufgeklärt werden. Vielleicht würden hier Oxydationsversuche zum Ziele führen.

Aehnliche eigentümliche Verschiebungen der Doppelbindungen bei enolbildenden Ketonsäuren und sich daran anschließende Lactonbildungen sind schon wiederholt beobachtet worden und namentlich von Thiele[7]) eingehend untersucht. So haben z. B. Thiele und Mayr[8]) bei der Phenacylhydrozimtsäure und Fittig[9]) bei der Phenyloxy-i-crotonsäure ähnliches beobachtet.

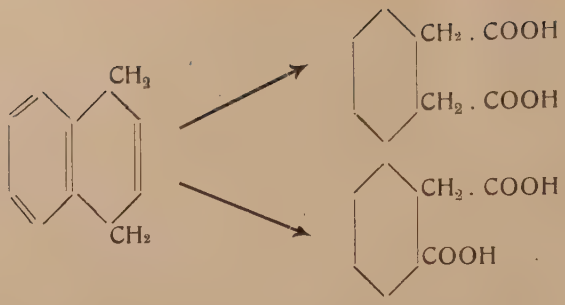
Dasjenige Lacton, welches direkt bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat sich bildet, reagiert in alkoholischer, sodaalkalischer Lösung gegen Permanganat ungesättigt, dagegen konnte bei dem anderen Lacton die Doppelbindung nicht nachgewiesen werden. Bei komplizierten Verbindungen ist jedoch Aehnliches schon öfters beobachtet worden, z. B. bei dem einen Lacton der Desylessigsäure, dem Diphenyl-1,2-crotonlacton[10]), und kann deswegen nicht wesentlich ins Gewicht fallen.

Bei dem Vergleich der Reaktionen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit demjenigen des nach der angenommenen Formel zugehörigen Mutterkohlenwasserstoffs, dem 1,4-Dihydronaphthalin, läßt sich Folgendes feststellen:

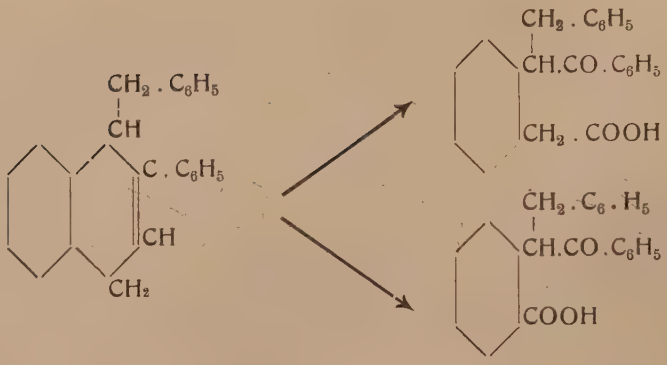
I. Die Oxydation des 1,4-Dihydronaphthalins mit Permanganat ergibt nach Bamberger und Lodter[11]) Phenylendiessigsäure, Homophthalsäure und schließlich Phthalsäure. Die bei der Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs aufgefundene Ketonsäure vom Smp. 135—36° würde demnach sich ähnlich gebildet haben wie die Phenylendiessigsäure und die zweite isolierte Säure vom Smp. 175—79° könnte dann ihr ein $CH_2$ weniger enthaltendes Homologes sein, also eine [ms-Benzyl-desoxybenzoin]-o-carbonsäure, entsprechend der Bildung der Homophthalsäure:

7) A. **306,** 176 (1899); A. **319,** 150 (1901).
8) A. **306,** 179 (1899).
9) A. **299,** 1 (1898).
10) A. **319,** 156 (1901).
11) A. **288,** 76 (1895).

I.




II.




Phthalsäure wurde allerdings bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs nicht sicher nachgewiesen, doch ist es vielleicht darauf zurückzuführen, daß in dem vorliegenden Falle nur eine sehr energische Oxydation, wie sie bei den ausgeführten Versuchen nicht angewendet wurde, greifbare Mengen Phthalsäure gebildet hätte. Die unreine Benzoesäure, in welcher Phthalsäure vermutet wurde, zeigte zwar, mit Resorcin und etwas konz. Schwefelsäure erhitzt, die Fluoresceinreaktion, doch ist dieser im Beilstein[12]) angegebene Nachweis der Phthalsäure in den meisten Fällen ganz unbrauchbar, denn, wie schon Fischer[13]) und besonders Cohn[14]) gefunden

---

12) 4. Aufl., Bd. IX, S. 796.
13) A. **206**, 137 (1881).
14) J. pr. **48**, 387 (1893).

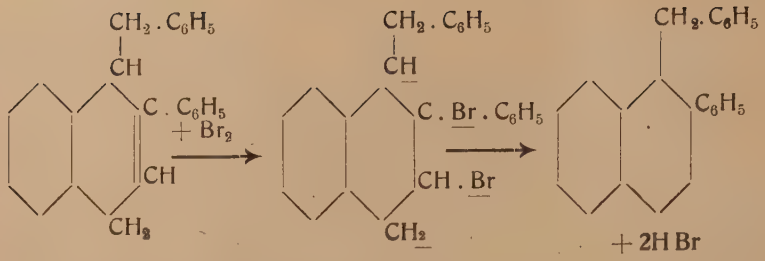
haben, geben sehr viele organische Säuren mit Resorcin in Gegenwart von wasserabspaltenden Mitteln fluoreszierende Substanzen, die untereinander, auch in ihrem Absorptionsspektrum, eine weitgehende Aehnlichkeit besitzen. Dieselbe Feststellung wurde in der neuesten Zeit auch von Holde, Bleyberg und Aziz[15]) gemacht. Der von ihnen empfohlene Nachweis für Phthalsäure — Erhitzen mit Resorcin auf 205—210° ohne Zusatz von konz. Schwefelsäure — konnte leider aus Mangel an Substanz nicht mehr versucht werden.

In diesem Zusammenhang wäre noch zu erwähnen, daß, wie Coffey[16]) angibt, es nicht möglich gewesen ist, o-Phenylendiessigsäure in größeren Mengen aus 1.4-Dihydronaphthalin darzustellen. Bei der Ozonisierung bildete sich ein sehr beständiges Ozonid, welches bei der Aufspaltung nur sehr geringe Mengen der Ketonsäure lieferte.

II. 1.4-Dihydronaphthalin gibt nur in der Kälte ein Dibromid; wie Bamberger und Lodter[17]) bemerken, ist es sogar unter Eis-Kochsalzkühlung trotz sorgfältigster Ueberwachung nicht möglich, eine geringe Bromwasserstoffabspaltung zu vermeiden. Bei etwas höherer Temperatur wird unter Bromwasserstoffentwicklung Naphthalin gebildet. Diese Neigung zur Bromwasserstoffabspaltung würde durch Anwesenheit von der Doppelbindung benachbarten, aromatischen Gruppen im Kohlenwasserstoff höchst wahrscheinlich stark erhöht werden; demgemäß ließ sich, wie schon erwähnt, ein Bromderivat des Kohlenwasserstoffs überhaupt nicht erhalten. Aehnliches ist ja bekanntlich auch sonst beobachtet worden, z. B. von Knoevenagel[18]) bei dem Dimethylcyklohexenon. Mein Kohlenwasserstoff spaltete bei der Bromierung Bromwasserstoff ab und bildete einen neuen gesättigten und bromfreien Körper vom Smp. 123—24°, welcher, gemäß den vorangehenden Ueberlegungen, ein 1-Benzyl-2-phenylnaphthalin sein mußte:

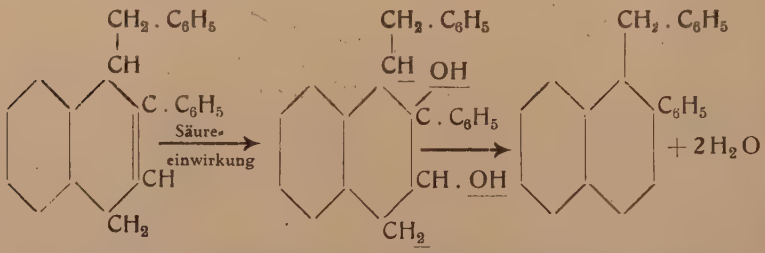
---

15) Ztschr. angew. Chem. **42**, 283 (1929).
16) Rec. **42**, 387 (1923); C. **1923** III, 393.
17) B. **20**, 1705 (1887).
18) B. **26**, 1951 (1893).




Die zweite Hypothese über die Konstitution des Kohlenwasserstoffs führt also in diesem einen Punkte zu demselben Ergebnis wie die erste.

Derselbe gesättigte Kohlenwasserstoff vom Smp. 123—24° entstand auch bei der Behandlung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit verd. Salpetersäure. Die vor sich gegangene Umsetzung kann man durch folgendes Reaktionsbild, analog dem obigen, erläutern:

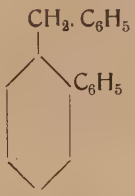



Aehnlich verhält sich das Dihydronaphthol[19]); es bildet schon in der Kälte mit Mineralsäuren Naphthalin:

Der neue Kohlenwasserstoff vom Smp. 123—24° erwies sich gegenüber den verschiedensten Oxydationsmitteln als außerordentlich beständig, so daß es überhaupt nicht möglich

19) Bamberger und Lodter, A. 288, 102 (1895).

war, ein Oxydationsprodukt zu fassen, ebenso ist es nicht gelungen, Nitro- bzw. Sulfoderivate zu erhalten. Dieses Verhalten erinnert stark an dasjenige des o-Benzyldiphenyls, also des entsprechenden Benzolderivates:




Nach Goldschmiedt[20]) wird bei der Oxydation des o-Benzyldiphenyls mit Chromsäure und Eisessig ein Teil überhaupt nicht angegriffen und der andere vollständig verbrannt. — „Weder Salpetersäure, noch Schwefelsäure lieferten kristallinische Produkte."

Es wurde auch versucht, den Kohlenwasserstoff vom Smp. 123—24° synthetisch aus β-Phenylnaphthalin und Benzylchlorid bzw. Benzoylchlorid nach Friedel und Crafts herzustellen, doch führten diese Versuche zu keinem positiven Resultate.

Ueber die Natur des indifferenten Körpers vom Smp. 132—33°, welcher sich mitunter neben dem Lacton bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Permanganat bildete, ließ sich nichts Bestimmtes feststellen. Die Analysenwerte entsprachen am ehesten einem Glykolderivat von der Formel $C_{23}H_{20}(OH)_2$, der sich primär durch einfache Hydroxylanlagerung an die Doppelbindung des Kohlenwasserstoffs bilden könnte.

Alle diese Tatsachen machen es wahrscheinlich, daß es sich bei dem fraglichen Körper tatsächlich um ein 1-Benzyl-2-Phenyl-1,4-dihydronaphthalin handelt. Etwas unklar bleibt allerdings das anscheinend völlige Ausbleiben der Phthalsäure unter den Oxydationsprodukten und die unverhältnismäßig große Menge Benzoesäure, die bei allen ausgeführten Oxydationsversuchen des Kohlenwasserstoffs, auch bei der Ozonspaltung, beobachtet wurde. Auffällig bleibt auch das Ver-

20) M. **2**, 432 (1881).

sagen der katalytischen Hydrierung, doch sind einige Fälle bekannt geworden, wo bei ringförmig gebauten Kohlenwasserstoffen eine Doppelbindung der katalytischen Hydrierung widerstand [21]).

Eine endgültige Aufklärung der Konstitution des Kohlenwasserstoffs wäre wohl nur auf dem Wege einer Synthese zu erbringen; doch wird es sicher nicht leicht sein, diesen Weg durchzuführen. Sollte die Annahme zutreffen, daß es sich bei der zweiten Säure vom Smp. 175—79° um eine [ms-Benzyldesoxybenzoin]-o-carbonsäure handelt, so wäre es wohl am zweckmäßigsten, zunächst die Synthese dieser Säure, welche wahrscheinlich relativ leicht durchzuführen ist, vorzunehmen; etwa, indem man versucht, ein Wasserstoffatom der Methylengruppe in der o-Desoxybenzoincarbonsäure von Graebe und Trümpy [22]) durch einen Benzylrest zu ersetzen.

Was die Nebenprodukte bei der Entstehung des Kohlenwasserstoffs betrifft, so ist zu erwähnen, daß im ätherischen Auszug der Reaktionsflüssigkeit noch ein dickes Oel vorgefunden wurde, welches bei der Destillation im Vakuum neben geringen Mengen Benzaldehyd, Phenylacetaldehyd und Benzoesäure hauptsächlich 1.3-Diphenylpropen lieferte. Phenylacetaldehyd ist wahrscheinlich durch Depolymerisierung entstanden, die Bildung des Benzaldehyds ist jedoch gänzlich unklar, und es muß weiteren Untersuchungen überlassen werden, diese Frage zu klären.

Die alkoholisch-alkalische Mutterlauge dieser Körper gab beim Ansäuren, wie im Anfang schon erwähnt, eine ziemliche Menge lactonartiger Produkte. Bezüglich der theoretischen Deutung ihrer Entstehung sei auf die Arbeit von Stoermer und Thier [23]) verwiesen.

---

21) Ruzicka, Schinz u. Meyer, Helv. chim. Acta **6**, 843, 1084 (1923); Ruzicka u. Stoll, Helv. chim. Acta **7**, 277 (1924)).

22) B. **31**, 376 (1898).

23) loc. cit. S. 2611.

# Experimenteller Teil.

## 1. Phenylacetaldehyd[24]) und Natriummethylat.

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 10 g Phenylacetaldehyd in 20 $cm^3$ Methylalkohol wurden zunächst einige Tropfen einer Lösung von 1 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Nach 4 Stunden wurde der Rest der Natriummethylatlösung hinzugefügt, die Lösung über Nacht stehen gelassen und dann noch 1½ Stunden auf dem Wasserbade auf 40° erwärmt (s. Meerwein)[25]). Auf Zusatz von Wasser fiel sofort eine gelbe, feste Masse aus. Der Körper wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen. Gewicht: ca. 8,5 g. Auf Grund seines chemischen — entwickelt beim Erhitzen Phenylacetaldehydgeruch — und physikalischen — amorph, fängt bei 50° an zu schmelzen — Verhaltens ist anzunehmen, daß es sich hier um das schon von Stobbe und Lippold[26]) beobachtete Dimere des Phenylacetaldehyds handelt.

Das Filtrat ergab auf Zusatz von Salzsäure nach kurzer Zeit einen geringen Niederschlag, der wohl auf die ausflockende Wirkung der Säure zurückzuführen ist, denn der ausgefallene Körper unterschied sich in seinem Verhalten nicht von dem obigen dimeren Aldehyd.

Aenderungen der Alkalikonzentration und mäßige Temperaturerhöhung ergaben ähnliche Resultate.

Wurde die alkoholisch-alkalische Aldehydlösung (1 g Natrium auf 10 g Aldehyd) mehrere Stunden zum Sieden er-

24) Den Phenylacetaldehyd verdanke ich der Freigebigkeit der Firma Schimmel & Co. in Miltitz.

25) loc. cit.

26) loc. cit.

hitzt, so bildete sich während des Kochens in geringer Menge der ungesättigte Kohlenwasserstoff vom Smp. 138—39°.

### 2. Phenylacetaldehyd und methylalkoholisches Kali.

5 g des Aldehyds wurden der Einwirkung einer Lösung von 1,25 g KOH in 20 ccm Methylalkohol in der Kälte ausgesetzt. Resultat entsprechend dem ersten Versuch.

Temperaturerhöhung ergab ähnliche Befunde, nur bildeten sich auch in diesem Falle geringe Mengen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs, und außerdem lieferte das Filtrat beim Ansäuern geringe Mengen lactonartiger Stoffe.

### 3. Phenylacetaldehyd und äthylalkoholisches Kali, Darstellung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs vom Smp. 138—39°.

10 g Phenylacetaldehyd wurden mit einer Lösung von 2,5 g KOH in 20 ccm Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach ca. 40 Minuten beginnt die Ausscheidung des in Alkohol schwer löslichen Kohlenwasserstoffs. Die Lösung wird noch eine Stunde erhitzt und nach dem Abkühlen vom Kohlenwasserstoff abfiltriert. Die bei dieser Reaktion auftretenden Farberscheinungen entsprechen im wesentlichen den Angaben von Stoermer und Thier[27]) bei der Darstellung des 1.3-Diphenylpropens, nur bleibt hier die dunkelrote Farbe auch beim Erkalten bestehen. Die Ausscheidung des Kohlenwasserstoffs wird wesentlich beschleunigt, wenn man die Lösung von vornherein mit einem Kristall des Kohlenwasserstoffs impft; man kann dann schon nach ca. 15 Minuten Kochens die Bildung des Kohlenwasserstoffs beobachten.

Der abflitrierte Kohlenwasserstoff zeigt nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 138—39°. Die Ausbeute beträgt ca. 2,3 g oder 28 % der Theorie.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und kristallisiert aus diesem Lösungsmittel in kleinen, glänzenden Nadeln aus,

27) loc. cit. S. 2611.

sehr schwer löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Eisessig und sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aether und Aceton. In alkoholischer Lösung entfärbt er Permanganat fast augenblicklich, ebenso Brom in Chloroformlösung. Der Kohlenwasserstoff kann anscheinend unter Umständen auch in einer öligen Modifikation auftreten. Es wurde nämlich bei einer Darstellung des Körpers in größeren Mengen, in einem Falle, wo 150 g Phenylacetaldehyd auf einmal mit alkoholischem Kali behandelt wurden, beobachtet, daß sich in der alkoholisch-alkalischen Lösung zunächst ein Oel ausschied. Dieses Oel wurde beim Schütteln mit Luft und Behandeln mit Alkohol fest und erwies sich dann als identisch mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff. Die Ausbeute an dem Kohlenwasserstoff scheint allerdings beim Arbeiten mit größeren Mengen Aldehyd schlechter zu werden.

Analyse:

1. 0,1238 g Subst. 0,4222 g $CO_2$; 0,0746 g $H_2O$
2. 0,1566 g Subst. 0,5347 g $CO_2$; 0,0965 g $H_2O$

$C_{23}H_{20}$ (296) Ber.: C = 93,2 %; H = 6,8 %
Gef.: C = 93,14 %; H = 6,9 %
C = 93,05 %; H = 6,74 %

Molekulargewichtsbestimmung:

| | Smp. Depression |
|---|---|
| 0,0791 g Subst. in 24,1 g Trichloressigsäure | 0,133° |
| 0,2109 g „ „ 24,1 g „ | 0,357° |
| 0,0652 g „ „ 24 g „ | 0,111° |
| 0,1773 g „ „ 24 g „ | 0,288° |

$C_{23}H_{20}$. Ber. M.-G. 296; Gef. M.-G. 301,1
299,3
298,6
312,9
Im Mittel 302,9

5 g Phenylacetaldehyd wurden mit einer Lösung von 0,65 g KOH in 10 ccm Alkohol mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Es bildete sich wieder der ungesättigte Kohlenwasser-

stoff, jedoch in geringerer Menge. Das Filtrat ergab auf Zusatz von Wasser einen gelben, amorphen Niederschlag, dessen Verhalten sehr an dasjenige des dimeren Aldehyds vom ersten Versuch erinnerte.

### 4. Oxydation des Kohlenwasserstoffes.

#### a) Spaltung mit Ozon.

2 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung 8 Stunden lang Ozon bis zur Brombeständigkeit eingeleitet. Die danach gelb gefärbte Lösung wurde im Vakuumexsikkator von Chloroform befreit und der zähe, stechend riechende Rückstand im Wasserdampfstrom destilliert. Es gingen nur wenige Oeltröpfchen über. Das Destillat wurde schwach alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterließ nach dem Verdampfen des Aethers etwas, eigentümlich riechendes Oel. Dieses reduzierte zwar eine ammoniakalische Silbernitratlösung, es gelang aber weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon zu erhalten.

Die alkalische Lösung wurde angesäuert und gleichfalls ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers resultierte eine kristallinische Masse, die aus Wasser umkristallisiert den Smp. 119—21° zeigte und mit Benzoesäure keine Schmelzpunktdepression gab.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde in Aether aufgenommen und der ätherische Auszug (A) mehrfach mit 10%iger Sodalösung geschüttelt (B). Das schwerlösliche Natriumsalz der entstandenen Säure scheidet sich dabei aus und bildet an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten (— Aether und Soda) ein dunkelbraunes Oel. Dieses ölige Natriumsalz wurde gesondert aufgefangen, in Wasser gelöst und die braune Lösung gut mit Aether ausgeschüttelt. Beim Ansäuern fiel eine stark gelb gefärbte Säure von sehr unscharfem Smp. (ca. 40—90°) aus. Zwecks weiterer Reinigung wurde sie 4 Stunden lang mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gekocht. Nunmehr kristallisierte die Säure aus der alkoholischen Lösung in nur schwach gelbgefärbten kleinen

Nadeln vom Smp. 125—35°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol resultierte schließlich in sehr geringer Menge eine rein weiße Substanz vom Smp. 135—36°. Diese Säure erwies sich als gegen Permanganat beständig. Sie ist leicht löslich in Alkohol und fällt aus einer alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz sofort kristallinisch aus, in Petroläther ist sie unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol und Aceton.

Nach den Annahmen, die im theoretischen Teil dieser Arbeit gemacht worden sind, liegt hier die [ms - Benzyldesoxybenzoin] - o - essigsäure vor.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 1. 7,186 mg Subst. | 21,105 mg $CO_2$; | 3,853 mg $H_2O$ |
| 2. 7,062 mg Subst. | 20,613 mg $CO_2$; | 4,166 mg $H_2O$ |
| 3. 9,270 mg Subst. | 27,063 mg $CO_2$; | 5,099 mg $H_2O$ |
| 4. 8,345 mg Subst. | C nicht best.; | 4,325 mg $H_2O$ |

| | | |
|---|---|---|
| $C_{23}H_{20}O_2$ (344) | Ber.: C = 80,20 %; | H = 5,86 % |
| | Gef.: C = 80,12 %; | H = 6,00 % |
| | C = 79,63 %; | H = 6,60 % |
| | C = 79,65 %; | H = 6,16 % |
| | | H = 5,80 % |
| | im Mittel: C = 79,80 %; | H = 6,15 % |

Der Sodaauszug (B) wurde angesäuert, wobei nur eine Trübung entstand, und ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterließ eine gelbliche kristallinische Masse, die roh bei ca. 100—115°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 121° schmolz und mit Benzoesäure keine Schmelzpunktdepression ergab.

Der von den sauren Bestandteilen befreite ätherische Auszug (A) hinterließ ein zähes, rotbraunes Oel. Dieses entfärbte Permanganat in alkoholischer Lösung, nahm aber kein Brom auf. Aldehydderivate konnten nicht erhalten werden. Es gelang auf keine Weise, dieses Oel festzubekommen bzw. irgendeinen einheitlichen Stoff aus ihm zu isolieren. Bei der weiteren Oxydation des Oels mit Silberoxyd in wässrig-alkoholischer Lösung wurde neben undefinierbaren Schmieren nur Benzoesäure aufgefunden.

Einen ganz ähnlichen Verlauf nahm die Ozonspaltung in Eisessiglösung; daran konnte auch eine Spaltung des Ozonids in Gegenwart von Perhydrol bzw. Chromsäure nichts ändern. Stets wurden neben zähen, öligen Gemischen nur Benzoesäure und geringe Mengen der Säure vom Smp. 135—36° erhalten.

Läßt man Rohozon längere Zeit auf den Kohlenwasserstoff einwirken, etwa bei einer Einleitungsdauer von 6 Stunden auf 1 g, so scheidet sich in der Chloroformlösung ein kristallinisches Ozonid aus. Dieses ist an der Luft sehr leicht zersetzlich und bildet im übrigen bei der Spaltung dieselben Produkte wie oben. Es wird sich hier wahrscheinlich, gemäß den Arbeiten von Harries und Evers[28]) über die Ozonide des Butylens und der Arbeit von Wagner[29]) über Cyclopenten, um ein Oxozonid handeln.

### b) Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung.

5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in 50 ccm Aceton gelöst, mit einer Lösung von 11 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Aceton und 20 ccm Wasser (entspr. 6 Atome O auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff) versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung gekocht. Der gebildete Braunstein (A) wurde abfiltriert, das Filtrat vom Aceton befreit, der rotbraune, zähe, etwas wasserhaltige Rückstand in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung (B) mehrfach mit Soda ausgeschüttelt (C). Dabei scheiden sich genau wie bei der Ozonspaltung die schwerlöslichen Natriumsalze der entstandenen Säuren aus und bilden an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten ein braunes Oel. Die weitere Behandlung dieses Oels wurde wie oben durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß es sich in diesem Falle um ein Gemisch zweier Säuren handelte. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurden nämlich Kristalle vom Smp. ab ca. 90° erhalten, die erst bei ca. 175° eine ganz klare Schmelze ergaben. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol ge-

28) B. **45,** 936 (1912); A. **390,** 235 (1912).
29) A. **410,** 29 (1915).

lang es, die Säuren zum geringen Teil voneinander zu trennen; die mit Tierkohle gereinigten Kristalle wurden in relativ viel Alkohol gelöst und die Lösung von den ersten ausfallenden Kristallen sofort abfiltriert. Die kleinen, tafelförmigen Kristalle schmolzen jetzt bei 175—179°, eine weitere Reinigung war aus Mangel an Substanz nicht durchführbar. In der Mutterlauge scheiden sich allmählich Gemische beider Säuren aus, die letzten Fraktionen schließlich bestehen meistens aus nadelförmigen Kristallen vom Smp. ca. 130—135°. Im Gemisch mit der Säure vom Smp. 135—136° ergaben sie einen Smp. von ca. 132—36°, stellen also zum größten Teil Kristalle der gleichen Säure dar. Eine einigermaßen quantitative Trennung dieser beiden Säuren voneinander ist jedoch auf keine Weise möglich gewesen. In annähernd reinem Zustande konnten nur sehr geringe Mengen der Säuren erhalten werden, das übrige blieb ein Gemisch.

Im Sodaauszug (C) wurde, ähnlich wie bei der Ozonspaltung, nur Benzoesäure aufgefunden. Die unreine Benzoesäure gab zwar mit Resorcin und etwas konz. Schwefelsäure geschmolzen eine fluoreszierende Substanz, doch war es nicht möglich, Phthalsäure zu isolieren. Chloroform, in welchem nach Zincke[30]) Phthalsäure unlöslich, Benzoesäure dagegen leicht löslich ist, löste die entstandene Benzoesäure glatt auf, ohne daß dabei ein greifbarer Rückstand zurückblieb (s. auch theoretischer Teil).

Der abfiltrierte Braunstein (A) wurde mit etwas schwefliger Säure übergossen und durch Einleiten von $SO_2$ gelöst. In der Lösung hinterblieb eine beträchtliche Menge einer grau gefärbten krümeligen Masse. In der Annahme, daß dieses Produkt u. a. auch die beiden schwerlösliche Natriumsalze bildenden, wasserunlöslichen Säuren vom Smp. 135—36° bzw. 175—79° enthalten könnte, wurde es viermal abwechselnd mit 10%iger Sodalösung und Wasser ausgekocht. Die vereinigten Sodaauszüge ergaben beim Ansäuern nur Benzoesäure, die wässrigen Auszüge dagegen das schon beschriebene Gemisch der beiden Säuren vom Smp. 135—36° und 175—79°. Durch Behandeln mit Soda haben sich also

30) A. **226**, 53 (1884).

zunächst die vorliegenden freien Säuren in ihre Natriumsalze umgewandelt, von denen das Natriumbenzoat sich in Soda auflöste, während die schwerer löslichen Natriumsalze der beiden anderen Säuren erst durch Behandeln mit Wasser in Lösung gebracht wurden. Der in Soda und Wasser nicht lösliche Anteil des Braunsteininhalts wurde in Alkohol gelöst. Nach längerem Stehen fielen Kristalle vom Smp. ca. 130—70° aus. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol gelingt es, aus diesem Gemisch zwei Körper zu isolieren, und zwar einen in Alkohol ziemlich schwer löslichen lactonartigen Körper vom Smp. 184—87° und einen in Alkohol leichter löslichen, indifferenten Körper vom Smp. 128—33°, umkristallisiert aus Ligroin Smp. 132—33°. Das Lacton kristallisiert aus Alkohol in derben, spießförmigen Kristallen und reagiert gegen Permanganat in alkoholischer-sodaalkalischer Lösung ungesättigt. Der Körper vom Smp. 132—33° kristallisiert aus Ligroin in kleinen Nädelchen, ist gesättigt und besitzt weder Aldehyd- noch Ketoneigenschaften; gibt keine Verbindung mit Semicarbazid bzw. Hydroxylamin.

Wenn man keinen Wert auf die Isolierung des Lactons legt, so kann man die beiden Substanzen sehr leicht und glatt auch durch Verseifung mit alkoholischem Kali voneinander trennen.

Die von den sauren Bestandteilen befreite ätherische Lösung (B) hinterließ nach dem Verdampfen des Aethers ein zähes, rotbraunes Oel; dieses wurde in Alkohol gelöst und im Exsikkator stehen gelassen. Nach mehreren Tagen fiel ein Kristallgemisch in geringer Menge aus, welches dem schon beschriebenen, aus dem Braunsteininhalt gewonnenen, genau entsprach und sich in derselben Weise in das Lacton und den indifferenten Körper zerlegen ließ. Aus der Mutterlauge resultierte nach völligem Verdampfen des Alkohols ein zähes Oel, von neutralem Verhalten gegenüber Aldehyd- bzw. Ketonreagenzien. Da es nicht möglich war, dieses Oel festzubekommen, wurde es weiter mit Permanganat in Acetonlösung oxydiert. Das Resultat entsprach im wesentlichen der ersten Oxydation; es wurde wieder neben Benzoesäure ein Gemisch der beiden wasserunlöslichen Säuren, das Lacton und der indifferente Körper erhalten.

Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs wurde mehrfach mit verschiedenen Mengen Permanganat ausgeführt, ohne daß dabei etwas wesentlich Neues beobachtet werden konnte; die erwähnten Säuren wurden stets wiedergefunden, dagegen ist es nicht immer möglich gewesen, das Lacton und den Körper vom Smp. 132—33° zu erhalten, namentlich dann nicht, wenn auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff weniger als 6 Atome O angewendet wurden.

Analysen:

I. Säure vom Smp. 175—79°.

1. 4,813 mg Subst. 14,480 mg $CO_2$; 2,681 mg $H_2O$
2. 4,631 mg Subst. 13,860 mg $CO_2$; 2,495 mg $H_2O$

$C_{22}H_{18}O_3$ (330) Ber.: C = 80,0 %; H = 5,7 %
Gef.: C = 82,08 %; H = 6,09 %
C = 81,65 %; H = 6,03 %

Der etwas zu hohe Kohlenstoffgehalt steht wahrscheinlich damit im Zusammenhang, daß die Säure vorher, zwecks Reinigung, mit Tierkohle behandelt wurde und evtl. Spuren der Kohle zurückgeblieben sind.

II. Lacton vom Smp. 184—87°.

8,533 mg Subst. 26,32 mg $CO_2$; 4,422 mg $H_2O$

$C_{23}H_{18}O_2$ (326) Ber.: C = 84,66 %; H = 5,52 %
Gef.: C = 84,15 %; H = 5,8 %.

III. Indifferenter Körper vom Smp. 132—33°.

1. 12,649 mg Subst. 38,566 mg $CO_2$; 7,215 mg $H_2O$
2. 6,431 mg Subst. 19,730 mg $CO_2$; 3,588 mg $H_2O$
3. 7,063 mg Subst. 21,481 mg $CO_2$; 4,094 mg $H_2O$

Glykol $C_{23}H_{20}(OH)_2$. Ber.: C = 83,6 %; H = 6,7 %
Gef.: C = 83,18 %; H = 6,37 %
C = 83,70 %; H = 6,22 %
C = 82,97 %; H = 6,49 %

### 5. Verseifung des Lactons vom Smp. 184—87°.

0,1 g des Lactons wurden mit 15 ccm 10 %iger alkoholischer Kalilösung 10 Minuten lang gekocht. Die Lösung

färbte sich schon in der Kälte gelb und gab auf Wasserzusatz nur eine schwache Trübung. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert, dann angesäuert und abermals ausgeäthert. Aus dem ätherischen Auszug der sauren Lösung resultierten kleine, nadelförmige Kristalle, welche nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 134—36° aufwiesen und mit der Säure vom Smp. 135—36° keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

### 6. Versuch, die Säure vom Smp. 135—36° mit Chromsäure zu oxydieren.

0,05 g der Säure wurden in eine Lösung von 0,015 g $CrO_3$ (entsprechend etwas mehr als 1 Atom O auf 1 Molekel der Säure) in 2 ccm Eisessig eingetragen und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Innerhalb einer halben Stunde war die Lösung vollständig reduziert. Sie wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der ätherische Auszug gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieben wenig Kristalle vom Smp. 134—36°, die mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

Versuche, ein Semicarbazon bzw. Oxim der Säure zu erhalten, verliefen ebenfalls resultatlos.

### 7. Lactonisierungsversuche mit der Säure vom Smp. 135—36°.

#### a) Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Eine kleine Probe der Säure wurde eine halbe Stunde im Trockenschrank auf 145—150° erhitzt. Aus der erhaltenen sodalöslichen Schmelze konnte durch Behandlung mit Alkohol das Ausgangsmaterial zurückerhalten werden.

#### b) Mit Essigsäureanhydrid.

0,1 g der Säure wurden 1 Stunde lang mit 10 ccm Essigsäureanhydrid gekocht. Auf Wasserzusatz fiel nach einiger Zeit eine braune, schmierige Masse aus. Die Essigsäure wurde abgegossen und die Schmiere mit Soda kalt ge-

waschen. Es wurde dann versucht, sie kristallinisch zu erhalten. Das war jedoch nicht möglich; die Substanz fiel aus den verschiedensten Lösungsmitteln stets nur als gelbes, zähes Oel aus.

c) Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure.

0,5 g der Säure wurden in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung färbte sich unter Bildung einer kristallinischen Trübung sofort gelb. Sie wurde noch einige Stunden stehen gelassen und dann von dem kristallinischen Niederschlag abfiltriert. Die kleinen, würfelähnlichen Kristalle waren in Alkohol äußerst schwer löslich, sie wurden aus Xylol umkristallisiert, zeigten dann aber immer noch einen unscharfen Schmelzpunkt; die Substanz sintert bei 230° zusammen, ab ca. 245° beginnt sie unter Bräunung zu schmelzen, um schließlich erst bei 263—65° unter schwacher Blasenentwicklung eine einheitliche, flüssige Phase zu bilden. Die geringe Menge der Substanz gestattete leider nicht eine weitere Reinigung.

Analyse:

| | | |
|---|---|---|
| 1. 5,946 mg Subst. | 18,106 mg $CO_2$; | 2,829 mg $H_2O$ |
| 2. 4,949 mg Subst. | 14,928 mg $CO_2$; | 2,472 mg $H_2O$ |
| $C_{23}H_{18}O_2$ (326) | Ber.: C = 84,66 %; | H = 5,52 % |
| | Gef.: C = 83,07 %; | H = 5,32 % |
| | C = 82,29 %; | H = 5,53 % |

Der zu niedrige Kohlenstoffgehalt ist wohl auf geringe Verunreinigung des Lactons zurückzuführen.

Es wurde auch versucht, die höher schmelzende Säure vom Smp. 175—79° auf diese Weise zu lactonisieren. Auf Zusatz von konz. Schwefelsäure färbte sich zwar die Essigsäureanhydridlösung auch gelb, es fiel jedoch nichts aus. Nur auf Wasserzusatz wurde ein sodaunlöslicher Körper erhalten, der aber, auch nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol, einen sehr unscharfen Smp. von ca. 70—130° aufwies. Mit dem Lacton vom Smp. 245—65° war er jedenfalls nicht identisch.

### 8. Verseifung des Lactons vom Smp. 245—65°.

0,3 g des Lactons wurden mit 30 ccm einer 10 %igen alkoholischen Kalilösung 2 Stunden lang bis zur völligen Lösung gekocht. Die Lösung färbte sich erst allmählich gelb und gab auf Wasserzusatz nur eine schwache Trübung. Die alkalische Lösung wurde ausgeäthert und dann angesäuert. Nach mehreren Stunden fiel aus der sauren Lösung ein kristallinischer Niederschlag aus, der nach Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 133—36° aufwies und mit der Säure vom Smp. 135—36° keine Schmelzpunktsdepression ergab.

### 9. Bromierungsversuch mit dem ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Smp. 138—39°.

2 g des Kohlenwasserstoffs wurden in Chloroform gelöst und mit einer Lösung der berechneten Menge Brom (auf eine Doppelbindung) in Chloroform langsam versetzt. Dabei entwickelten sich reichliche Mengen Bromwasserstoff, und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine etwas schmierige Kristallmasse, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 123—24° aufwies. Dieser neue Kohlenwasserstoff war vollkommen halogenfrei und gesättigt. Er kristallisiert aus Alkohol in kleinen, glänzenden Blättchen. Ausbeute fast quantitativ.

Derselbe Körper wurde auch bei der Behandlung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit 20 %iger Salpetersäure erhalten:

1 g des Kohlenwasserstoffs wurde mit 50 ccm 20 %iger Salpetersäure 2 Stunden lang gekocht. Die orangefarbene Flüssigkeit enthielt danach rotbraune, feste Partikel. Sie wurden abfiltriert und mit heißer 10 %iger Sodalösung gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol lag der Smp. bei 123—24° und eine Mischprobe mit dem bei der Bromierung erhaltenen Kohlenwasserstoff ergab keine Schmelzpunktsdepression. Nach den Ausführungen im theoretischen Teil liegt hier das 1-Benzyl-2-phenylnaphthalin vor.

Analyse:

0,1238 g Subst. 0,4255 g $CO_2$; 0,0687 g $H_2O$
$C_{23}H_{18}$ (294) Ber.: C = 93,9 %; H = 6,1 %
Gef.: C = 93,78 %; H = 6,21 %.

Verschiedene Versuche, diesen neuen Kohlenwasserstoff zu oxydieren, mit Chromsäure, Permanganat, 20 %iger Salpetersäure, führten nicht zum Ziele; er erwies sich als sehr stabil und wurde von diesen Oxydationsmitteln fast gar nicht angegriffen.

Ebenso war es nicht möglich, Nitro- bzw. Sulfoderivate zu erhalten. Weder rauchende Salpetersäure, Nitriersäure, konz. Schwefelsäure und Kaliumnitrat einerseits, noch konz. Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure andererseits führten zu kristallinischen Produkten, sondern stets zu dunkelgefärbten amorphen Massen.

### 10. Versuch einer Synthese des 1-Benzyl-2-Phenylnaphthalins.

2 g β-Phenylnaphthalin (dargestellt aus Phenylglycol nach der nach meinen Versuchen relativ besten Vorschrift von Zincke und Breuer)[31]), 1,23 g Benzylchlorid und 0,1 g Aluminiumchlorid wurden in einem Rundkolben mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt und die Lösung 30 Minuten auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktion setzte sofort ein unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb eine hellbraune, zähe Masse. Sie wurde mit Wasser aufgekocht und dann mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand im Vakuum bei 20 mm Druck fraktioniert destilliert. Zunächst ging bis ca. 220° unverändertes Phenylnaphthalin über, dann etwas Phenylnaphthalin und ein hellgelbes Oel, zwischen ca. 240—250° ging weiterhin ein hellgelbes Oel über und bis ca. 300° ein dunkleres Oel von sehr zäher Beschaffenheit. Im Kolben hinterblieb noch

31) A. **226**, 24 (1884).

ein geringer harziger Rückstand. Es gelang auf keine Weise, diese öligen Fraktionen festzubekommen.

Aehnliche Resultate wurden erhalten beim Arbeiten in größerer Verdünnung und bei längerem Erhitzen, ebenso beim Ersaz des Aluminiumchlorids durch Chlorzink und des Benzylchlorids durch Benzoylchlorid.

### 11. Versuche, den ungesättigten Kohlenwasserstoff vom Smp. 138—39° zu hydrieren.

a) Aluminiumamalgam:

1 g des Kohlenwasserstoffs wurde in 50 ccm Aether gelöst, dazu 2 g Aluminiumamalgam und 1 ccm Wasser hinzugegeben und die Reaktionsflüssigkeit mehrere Stunden stehen gelassen. Danach vom gebildeten Aluminiumhydroxyd abfiltriert und die ätherische Lösung eingeengt. Es fielen die bekannten Kristalle des ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus vom Smp. 138—39°, auch in der Mutterlauge wurde nur das Ausgangsmaterial wiedergefunden.

Denselben Verlauf zeigte ein Versuch mit 2%igem Natriumamalgam, ausgeführt in ätherisch-alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas verdünnter Essigsäure.

b) Natrium und absoluter Alkohol:

1 g des Kohlenwasserstoffs wurde in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung bei Siedehitze 0,62 g Natrium (entsprechend der vierfachen berechneten Menge) eingetragen. Beim Erkalten fiel der Kohlenwasserstoff unverändert aus, ebenso wurde in der Mutterlauge nichts Neues gefunden.

c) Natrium und Amylalkohol:

1 g des Kohlenwasserstoffs wurde in 20 ccm Amylalkohol gelöst und in die Lösung bei Siedehitze 1,5 g Natrium (entsprechend ungefähr der 10fachen berechneten Menge) portionsweise eingetragen. Nach dem Erkalten wurde der Alkohol im Wasserdampfstrom abdestilliert und das zurückgebliebene, gelblich gefärbte, zähe Oel in Aether aufge-

nommen. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb eine glasige, feste Masse, die gegen Permanganat gesättigt reagierte. Es war jedoch nicht möglich, dieses Produkt, welches wahrscheinlich durch Polymerisation des Kohlenwasserstoffs entstanden ist und kein wirkliches Hydrierungsprodukt darstellt, kristallinisch zu erhalten. Aus Alkohol fiel die Substanz als weiße, feste, jedoch schon bei 30° weich werdende, amorphe Masse von undefinierbarem Schmelzpunkt aus. Daran konnte auch eine Destillation im Vakuum bei 4 mm Druck nichts ändern; es ging ein hellgelbes Oel über, das nach kurzer Zeit glasig erstarrte, nicht kristallisierbar war und einen ebenso unbestimmten Schmelzpunkt wie vor der Destillation besaß.

c) Katalytischer Hydrierungsversuch:

1 g des Kohlenwasserstoffs wurde in 300 ccm Alkohol gelöst und mit Wasserstoff in Gegenwart von etwas palladiniertem Bariumsulfat geschüttelt. Es wurde auch nach 20 Minuten Schütteln keine Wasserstoffaufnahme beobachtet. Auch ein Zusatz von frisch bereitetem kolloidalem Palladium konnte daran nichts ändern. Der Kohlenwasserstoff wurde unverändert zurückerhalten.

## 12. Nebenprodukte bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs aus Phenylacetaldehyd.

a) Lactongemisch:

Das alkoholisch-alkalische Filtrat vom Kohlenwasserstoff wurde eingeengt, mit Wasser versetzt und mehrfach mit Aether ausgeschüttelt, bis der ätherische Auszug nur noch schwach gelb gefärbt wurde. Die so gereinigte alkalische Lösung wurde durch stundenlanges Kochen vom Aether befreit, wobei sich die klare, hellrote Lösung zunächst trübte und später wieder aufhellte. Dann erst wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Dieser Weg erwies sich nämlich als am vorteilhaftesten, um die Lactone bequem zu erhalten. Beim Ansäuren fiel ein zunächst flockiger, sich dann aber schnell zusammenballender, etwas gelblich gefärbter Nieder-

schlag aus, von lactonartigen Eigenschaften. Es ist zweckmäßig, dieses Lactongemisch sofort abzufiltrieren, denn beim Stehen in der sauren Lösung färbt es sich immer mehr gelb.

Manchmal wurden diese Lactone als ganz feste, krümelige Masse erhalten, nicht selten aber auch in schon bei Zimmertemperatur weich werdender Form. Wahrscheinlich hängt das mit dem Grade ihrer Reinheit zusammen.

Aus 10 g Phenylacetaldehyd wurden ca. 2,7 g Lactone in roher Form erhalten.

### Nachweis der Ameisensäure.

Das saure Filtrat von den Lactonen wurde schwach alkalisch gemacht und bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand mit absolutem Alkohol gekocht, das alkoholische Filtrat eingedampft und der jetzt resultierende Rückstand mit feingepulvertem Natriumbisulfat trocken destilliert[32]). Das flüssige Destillat wirkte reduzierend auf eine Silbernitratlösung und entwickelte auf Zusatz von konz. Schwefelsäure stechend riechende Dämpfe, brennbar mit blauer Flamme.

### b) Aetherischer Auszug:

Der getrocknete ätherische Auszug der alkoholisch-alkalischen Lösung hinterließ nach dem Verdampfen des Aethers und Alkohols eine ziemliche Menge dunkelroten, sehr zähen Oels. Dieses wurde im Vakuum bei 10 mm Druck fraktioniert destilliert:

1. Fraktion 90—110°.
   Etwas Oel, benzaldehydartiger Geruch; beim Stehen an der Luft bildete sich Benzoesäure.
2. Fraktion 110—140°.
   Benzoesäure und ein gelbes nach Phenylacetaldehyd riechendes Oel.
3. Fraktion 140—210°.
   Gelbes, leicht flüssiges Oel.
4. Fraktion 210—270°.
   Zähes, dunkelgelbes Oel.

---

32) D.R.P. Nr. 193509; C. 1908 I, 998.

Im Kolben hinterblieb noch eine ziemliche Menge eines harzigen Produktes.

Die 3. Fraktion (140—210 °) wurde nochmals im Vakuum bei 10 mm Druck destilliert. Dabei ging zunächst wieder etwas Benzoesäure über und dann bei ca. 160—70 ° ein gelbes Oel. In der Annahme, daß dieses Oel 1 . 3 - Diphenylpropen war, wurde es in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit der berechneten Menge Brom in $CS_2$ versetzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb eine kristallinische, schmutzig dunkelgrün gefärbte Masse zurück, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 108—110 ° aufwies und mit dem bekannten Dibromid des 1 . 3 - Diphenylpropens identisch war.

**13. Versuch, 1 . 3 - Diphenyl - 1 . 2 - crotonaldehyd darzustellen.**

Es wurde versucht, Phenylacetaldehyd mittels Chlorzink zu Diphenylcrotonaldehyd zu kondensieren:

10 g Aldehyd wurden mit 2 g Chlorzink mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann Wasser zugesetzt und ausgeäthert. Der ölige Aetherrückstand, im Vakuum bei 18 mm destilliert, wurde in drei Fraktionen aufgenommen:

1. Fraktion 80—100 °.
   Unveränderter Phenylacetaldehyd.
2. Fraktion 100—180 °.
   Gelbes, nach Phenylacetaldehyd riechendes Oel.
3. Fraktion 180—280 °.
   Zähes, dunkler gelb gefärbtes, immer noch nach dem Aldehyd riechendes Oel.

Die 2. und 3. Fraktion, mit Natriumbisulfit geschüttelt, ergaben wenig Aldehydbisulfitverbindung, welche mit verdünnter Schwefelsäure versetzt etwas Phenylacetaldehyd zurücklieferte.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock in der Zeit vom Sommersemester 1926 bis Sommersemester 1929 auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Am Schlusse meiner Ausführungen fühle ich mich verpflichtet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Stoermer für das meiner Arbeit entgegengebrachte rege Interesse und seinen stets gern erteilten Rat meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. Schenck, II. Assistenten am hiesigen Institute, ausgeführt, wofür ich ihm noch meinen besonderen Dank ausspreche.

## Lebenslauf.

Ich, Berthold Jacobson, wurde am 19. April 1903 in Lodz im ehemaligen Russisch-Polen als Sohn des Lehrers Boris Jacobson und seiner Frau Berta, geb. Neuberg, geboren. Ich verlor sehr früh meine Mutter und wurde bei Verwandten in Riga erzogen. Dort besuchte ich zunächst ein deutsches Privatgymnasium. Während des Krieges siedelte ich mit den Meinigen nach Moskau und dann in den Kaukasus über. Im Herbst des Jahres 1920 verließen wir den Kaukasus und kehrten nach Riga zurück. In Riga trat ich in ein städtisches Gymnasium ein, welches ich im Sommer 1921 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Wintersemester 1921/22 bezog ich die Universität Rostock, wo ich auch bis heute dauernd dem Studium der Chemie obgelegen habe. Ich bin zurzeit staatenlos. Konfession: israelitisch.